

有机酸对鹿藿铅锌尾矿重金属积累的影响

费友发¹, 陈小娇², 袁菊红³

(1. 江西省靖安县林业局, 江西靖安 330600; 2. 广东理工学院, 广东肇庆 526100; 3. 江西财经大学艺术学院, 江西南昌 330032)

摘要 [目的]研究有机酸对鹿藿(*Rhynchosia volubilis* Lour.) 重金属积累的影响。[方法]以铅锌尾矿砂为栽培基质, 通过盆栽试验, 研究外施乙二胺四乙酸(EDTA)和柠檬酸(CA) 2种有机酸对鹿藿 Pb、Zn、Cd、Cu 积累的影响。[结果]EDTA 和 CA 提高了鹿藿 Pb 和 Cu 的富集, 尤其是高浓度 EDTA 显著促进鹿藿对 Pb、Cu 和 Cd 金属离子的吸收和向地上部分转运, 高浓度 EDTA 有效提高了 Zn 向地上部分的转运。[结论]EDTA 对重金属富集的促进作用优于 CA。

关键词 EDTA; CA; 鹿藿; 铅; 锌; 镉; 铜; 积累

中图分类号 X75 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)04-0066-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.04.019



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effects of Organic Acids on the Accumulation of Lead-Zinc Tailing Heavy Metals of *Rhynchosia volubilis* Lour.

FEI You-fa¹, CHEN Xiao-jiao², YUAN Ju-hong³ (1. Jing'an County Forestry Bureau, Jing'an, Jiangxi 330600; 2. Guangdong Polytechnic College, Zhaoqing, Guangdong 526100; 3. College of Arts, Jiangxi University of Finance and Economics, Nanchang, Jiangxi 330032)

Abstract [Objective] The research aimed to study the effect of organic acids on the accumulation of heavy metals of *Rhynchosia volubilis*. [Method] Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and citric acid (CA) were used to study the effect of organic acids on accumulation of Pb, Zn, Cd, Cu of *Rhynchosia volubilis* with lead and zinc tailings for the cultivation of the substrate by using pot experiments. [Result] EDTA and CA enhanced the enrichment of Pb and Cu in *Rhynchosia volubilis*, and especially high concentration EDTA significantly promoted the uptake of Pb, Cu and Cd metal ions and transported to the aboveground parts. The high concentration of EDTA effectively increased the transport of Zn to the aboveground parts. [Conclusion] EDTA was superior to CA for promoting the enrichment of heavy metals.

Key words EDTA; CA; *Rhynchosia volubilis* Lour.; Lead; Zinc; Cadmium; Copper; Accumulation

在植物修复治理重金属污染环境过程中, 通过添加有机酸增加植物对重金属富集能力的研究越来越多^[1-2]。有机酸广泛存在于植物体内和根际环境中, 可能作为重金属元素的配基, 与之配位结合参与重金属元素的吸收、运输、积累等过程。研究表明, 有机酸不仅可以增加重金属离子的活度, 还可以增加植物各部位对金属离子的吸收。目前, 重金属污染环境中 Pb、Zn、Cd、Cu 等污染越来越严重, 其中 Pb、Cd 是一种对作物和人类有积累性危害的有毒物质, Zn、Cu 虽是植物生长的必需微量元素, 但环境中 Zn、Cu 过量同样会阻碍植物的正常生长^[3-5]。因此, 该研究通过向铅锌尾矿砂为栽培基质中分别添加乙二胺四乙酸(EDTA)或柠檬酸(CA), 探讨有机酸对鹿藿重金属积累的影响, 旨在为有机酸应用于植物修复铅锌尾矿区重金属污染环境提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 鹿藿种子采自于江西省林业科学院内。铅锌尾矿砂取自江西省德兴市铅锌矿的尾矿库, 其基本理化性质见表 1。

1.2 试验方法 采用 Han 等^[6]的方法培育鹿藿幼苗, 待幼苗株高约 10 cm 时, 选择生长一致的幼苗定植于 12 cm×12 cm 的塑料盆中, 盆栽基质为等量的铅锌尾矿砂, 每盆 10 株。常规栽培 30 d 后, 向盆内分别添加不同浓度的乙二胺四乙酸(EDTA)或柠檬酸(CA), 即 CK(不添加有机酸)、0.1CA(0.1 mmol/kg 的 CA)、1.0CA(1.0 mmol/kg 的 CA)、0.1EDTA(0.1 mmol/kg 的 EDTA)和 1.0EDTA(1.0 mmol/kg 的 EDTA)

共 5 个处理, 每个处理 3 次重复, 自然光照条件下继续培育 30 d, 并根据栽培基质的干湿情况, 适量补给水分。

Pb、Zn、Cd、Cu 含量的测定采用 HNO₃-HCO₄ 湿法消化法。将幼苗根系先用去离子水冲洗, 之后在 20 mmol/L 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-Na₂) 溶液中浸泡交换 30 min, 以去除根系表面黏附的金属离子, 然后将材料分成地上部、地下部, 用去离子水冲洗干净吸干, 烘至恒量称取干质量。将干样用研钵磨碎后准确称取 0.2 g, 用 HNO₃-HCO₄(V:V=87:13) 混合液消煮提取, 消化至近干, 加硝酸溶解, 用 Hitachi180-80 火焰原子分光光度计(AAS)测定 Pb、Zn、Cd 和 Cu 的含量^[7]。

表 1 铅锌尾矿砂理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of lead-zinc tailings sand

序号 No.	检测内容 Test content	测定方法 Test methods	测定值 Measured value
1	吸湿水//%		3.87
2	全氮//g/kg	半微量开化法	0.52
3	速效磷//mg/kg	0.5 mol/L NaHCO ₃ 法	8.46
4	速效钾//mg/kg	NH ₄ OAc 浸提, 火焰光度法	23.27
5	速效氮//mg/kg	碱解扩散法	5.075
6	有机质//g/kg	重铬酸钾容量法	17.52
7	全磷//g/kg	HClO ₄ -H ₂ SO ₄ 法	0.82
8	pH	电位法	6.23
9	铜//mg/kg	电热板/硝酸-高氯酸-氢氟酸消解	414.21
10	锌//mg/kg	电热板/硝酸-高氯酸-氢氟酸消解	442.19
11	铅//mg/kg	电热板/硝酸-高氯酸-氢氟酸消解	706.93

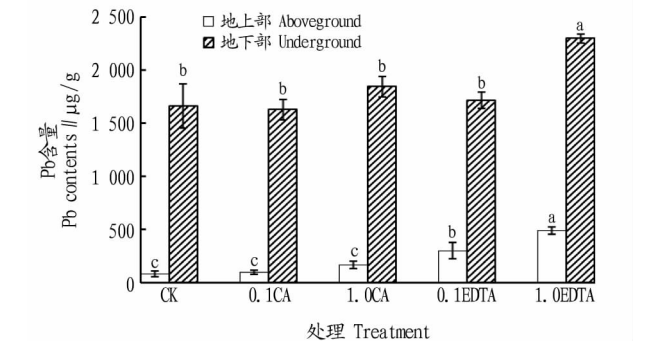
注: 数据由江西农业大学国土资源与环境学院测定
Note: The data are measured by the College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University

1.3 数据处理 用 SPSS 13.0 和 Excel 软件进行数据处理。

2 结果与分析

2.1 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Pb 积累的影响 由图 1 可见, 在铅锌尾矿胁迫下, 添加 CA 与 EDTA

对鹿藿 Pb 含量积累均有促进作用,并随着同种有机酸浓度的升高而增加,同时与对照相比,EDTA 对鹿藿 Pb 含量的促进作用明显强于 CA。当 EDTA 浓度为 0.1 mmol/kg 时,鹿藿地上部 Pb 含量比对照提高了 235.29%,但地下部与对照相比差异不明显;当 EDTA 浓度为 1.0 mmol/kg 时,鹿藿地上部和地下部 Pb 含量分别比对照提高了 452.94%和 37.50%。说明 EDTA 对鹿藿 Pb 含量的增效明显优于 CA,而且当 EDTA 浓度为 1.0 mmol/kg 时作用最大,其地上部 Pb 含量的增幅显著高于地下部。

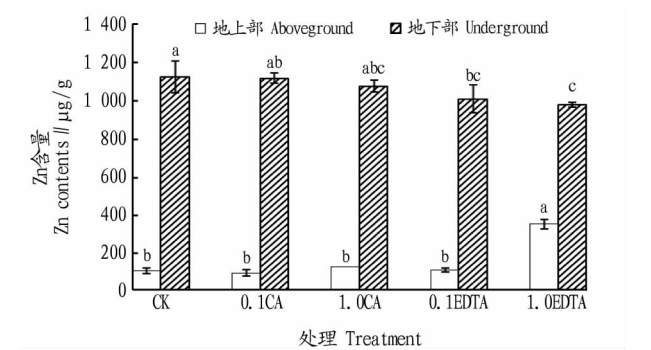


注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)
Note Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$)

图1 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Pb 积累的影响
Fig.1 Effects of different concentrations of EDTA and CA on the accumulation of Pb in *Rhynchosia volubilis* under lead-zinc tailing stress

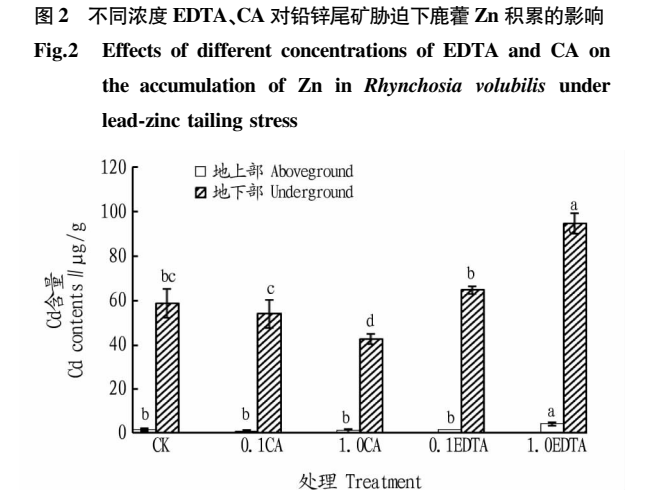
2.2 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Zn 积累的影响 由图 2 可见,在铅锌尾矿胁迫下,添加不同浓度的 EDTA、CA 后,鹿藿地下部 Zn 含量随着同种有机酸浓度的增加呈下降趋势,而且均低于对照。但鹿藿地上部 Zn 含量则随着 EDTA、CA 处理浓度的升高呈增加的趋势,而且 1.0 EDTA 对 Zn 含量的促进作用显著高于 CA。0.1 mmol/kg 的 EDTA 和 CA 处理浓度,鹿藿地上部 Zn 含量与对照相比差异均不显著,但当 CA 的浓度从 0.1 mmol/kg 增加至 1.0 mmol/kg 时,鹿藿地上部 Zn 含量增加了 41.58%;而当 EDTA 的浓度由 0.1 mmol/kg 增加至 1.0 mmol/kg 时,鹿藿地上部 Zn 含量提高了 317.7%,且比 1.0 mmol/kg CA 的浓度处理时高出了 297.12%。表明铅锌尾矿胁迫下,添加 1.0 mmol/kg 的 EDTA 可以有效地提高鹿藿向地上部运输 Zn 的能力。

2.3 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Cd 积累的影响 由图 3 可见,铅锌尾矿胁迫下添加 CA 后鹿藿地上部 Cd 含量与对照相比差异不明显,而鹿藿地下部 Cd 含量均低于对照,并随着 CA 浓度升高呈下降趋势,当 CA 处理浓度为 1.0 mmol/kg 时鹿藿地下部 Cd 含量比 CA 为 0.1 mmol/kg 时降低了 21.15%。但不同浓度的 EDTA 处理后,对鹿藿 Cd 的吸收均具有促进作用,且随着 EDTA 浓度的增加而增加,并在 1.0 mmol/kg 时达到了显著水平($P<0.05$)。当 EDTA 处理浓度由 0.1 mmol/kg 升至 1.0 mmol/kg 时鹿藿地上部与地下部 Cd 含量分别提高了 66.67%和 46.82%。



注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)
Note: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$)

图2 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Zn 积累的影响
Fig.2 Effects of different concentrations of EDTA and CA on the accumulation of Zn in *Rhynchosia volubilis* under lead-zinc tailing stress

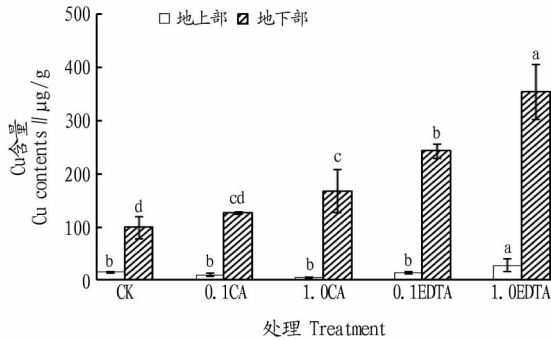


注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)
Note: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$)

图3 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Cd 积累的影响
Fig.3 Effects of different concentrations of EDTA and CA on the accumulation of Cd in *Rhynchosia volubilis* under lead-zinc tailing stress

2.4 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Cu 积累的影响 由图 4 可见,铅锌尾矿胁迫下,添加不同浓度的 CA、EDTA 处理后,鹿藿地上部 Cu 含量除了 1.0 mmol/kg 的 EDTA 处理时比对照提高了 107.14%外,其他处理与对照相比差异均不显著。但是有机酸的加入对鹿藿地下部 Cu 含量积累有明显的促进作用,且随着浓度的升高而增加。同时,EDTA 促进鹿藿地下部 Cu 吸收作用明显强于 CA,其中,1.0 mmol/kg 的 EDTA 处理对鹿藿地下部 Cu 吸收作用最强,比对照高出了 258.46%。说明 1.0 mmol/kg 的 EDTA 对鹿藿地上部、地下部 Cu 含量积累都有显著的促进作用。

2.5 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿金属迁移率的影响 由表 2 可见,在铅锌尾矿胁迫环境中,鹿藿对 Pb、Zn 的迁移率在加入有机酸后显著增加,而且随着同种有机酸浓度的升高而增强。1.0 mmol/kg EDTA 处理鹿藿 Pb、Zn 的迁移率达到最高,分别高出对照 341.67%和 352.86%。鹿藿对 Cd 的迁移率在 CA 处理下均低于对照,但随着同种有机酸浓度的升高,对 Cd 的迁移率呈现出上升趋势。添加有



注:不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

Note: Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$)

图4 不同浓度 EDTA、CA 对铅锌尾矿胁迫下鹿藿 Cu 积累的影响

Fig.4 Effects of different concentrations of EDTA and CA on the accumulation of Cu in *Rhynchosia volubilis* under lead-zinc tailing stress

机酸后鹿藿对 Cd 的迁移率均不高,这可能与铅锌尾矿中 Cd 含量相对较低有关。鹿藿 Cu 的迁移率在加入 CA 后并随着 CA 浓度的上升呈下降趋势,但加入 EDTA 后,随着 EDTA 浓度的升高,鹿藿对 Cu 的运转明显增强,EDTA 的浓度由 0.1 mmol/kg 增加至 1.0 mmol/kg 鹿藿对 Cu 的吸收高出了 158.18%。整体上,添加有机酸并随着浓度的升高对鹿藿金属离子运转有促进作用,EDTA 的作用更为明显,说明从地下部向地上部转移的金属离子较多。

表2 有机酸对铅锌尾矿胁迫下鹿藿重金属迁移率的影响

Table 2 Effects of organic acids on heavy metal migration in *Rhynchosia volubilis* under lead-zinc tailing stress

处理 Treatment	Pb	Zn	Cd	Cu
CK	0.048	0.070	0.023	0.147
0.1CA	0.061	0.128	0.012	0.116
1.0CA	0.091	0.178	0.020	0.101
0.1EDTA	0.174	0.242	0.019	0.055
1.0EDTA	0.212	0.317	0.041	0.142

3 小结

试验表明,在铅锌尾矿胁迫下添加不同浓度的 CA 与

EDTA 对鹿藿幼苗吸收 Pb、Zn、Cd 和 Cu 均有一定的促进作用,而且 EDTA 对鹿藿重金属积累的作用显著高于 CA。一定浓度的 EDTA 不仅增加了鹿藿对 Pb、Zn、Cd 和 Cu 的富集量,还有效提高了重金属向地上部分的转移效率。该研究中,浓度为 1.0 mmol/kg 的 EDTA 对鹿藿幼苗 Pb、Zn、Cd 和 Cu 含量增效最显著,除 Cu 外 Pb、Zn、Cd 含量地上部增幅显著大于地下部。因此,通过合理地施用 EDTA 可以有效提高鹿藿对铅锌尾矿区污染环境的修复效率^[8]。在实际应用中,EDTA 浓度的阈值需要进一步研究确定,整合剂提高植物修复效率时需要进行严格的风险评估,尽可能使产生二次污染的几率降为最小^[9]。整合剂的诱导效应使得高生物量植物用于植物修复成为可能,从而弥补了超积累植物少、生长缓慢、生物量小等原因限制了在实际生产应用中的缺陷^[10]。

参考文献

- [1] LUO C L, SHEN Z G, LOU L Q, et al. EDDS and EDTA-enhanced phytoextraction of metals from artificially contaminated soil and residual effects of chelant compounds[J]. Environmental pollution, 2006, 144: 862-871.
- [2] VAN ENGELN D L, SHARPE-PEDLER R C, MOORHEAD K K. Effect of chelating agents and solubility of cadmium complexes on uptake from soil by *Brassica juncea*[J]. Chemosphere, 2007, 68(3): 401-408.
- [3] HAN Y L, WU X, GU J G, et al. Effects of organic acids on the photosynthetic and antioxidant properties and accumulations of heavy metals of *Melilotus officinalis* grown in Cu tailing[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23: 17901-17909.
- [4] 刘芳, 陈娟娟, 刘世亮, 等. 柠檬酸对褐土中 DTPA 提取态铜、镉含量及对紫花苜蓿吸收铜、镉的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(7): 2781-2787.
- [5] 黄苏珍, 原海燕, 孙延东, 等. 有机酸对黄芩蒲铜、铜积累及生理特性的影响[J]. 生态学报, 2008, 27(7): 1181-1186.
- [6] HAN Y L, YUAN H Y, HUANG S Z, et al. Cadmium tolerance and accumulation by two species of *Iris*[J]. Ecotoxicology, 2007, 16: 557-563.
- [7] ZHOU Y Q, HUANG S Z, YU S L, et al. The physiological response and sub-cellular localization of lead and cadmium in *Iris pseudacorus* L.[J]. Ecotoxicology, 2010, 19: 69-76.
- [8] 李永丽, 李欣, 李硕, 等. 东方香蒲(*Typha orientalis* Presl)对铅的富集特征及其 EDTA 效应分析[J]. 生态环境, 2005, 14(4): 555-558.
- [9] HAN Y L, HUANG S Z, YUAN H Y, et al. Effect of Pb and Zn combined stress on the growth and elements accumulation of two different ecotype species of *Iris* L. in artificial contaminated soils[J]. Fresen Environ Bul, 2013, 22(5): 1548-1555.
- [10] 李永丽. 矿山尾矿铅污染植物修复及 EDTA 强化技术研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.

(上接第 65 页)

- [4] 罗艺, 吴福忠, 杨万勤, 等. 四川盆地紫色丘陵区不同种植模式下氮流失特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(11): 2221-2228.
- [5] 焦平金, 许迪, 王少丽. 汛期不同作物种植模式下地表径流氮磷流失研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(2): 15-20.
- [6] 刘宗岸, 杨京平, 杨正超, 等. 苕溪流域茶园不同种植模式下地表径流氮磷流失特征[J]. 水土保持学报, 2012, 26(2): 29-32.
- [7] 任天志, 刘宏斌, 范先鹏, 等. 全国农田面源污染排放系数手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 2015: 33-58.
- [8] 刘方谊, 夏颖, 黄敏, 等. 湖北省三峡库区不同种植模式下农田地表径流氮磷流失特征[J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35(6): 550-558.
- [9] 章茹, 周文斌. 基于 GIS 的鄱阳湖地区农业非点源污染现状分析及控制对策[J]. 江西农业大学学报, 2008, 30(6): 1142-1146.
- [10] 许广军, 吴玉伟, 周智明. 应用遥感影像分类方法的土地利用情况分析[J]. 科技资讯, 2016, 14(4): 12-13.
- [11] 周跃龙, 汪怀建, 余辉, 等. 应用输出系数模型对太湖流域面源污染负荷测算研究[J]. 江西农业大学学报, 2014, 36(3): 678-683.
- [12] 李双. 基于遥感影像的土地利用分类方法研究[D]. 合肥: 安徽农业大

学, 2014: 5-11.

- [13] 李兆富, 杨桂山, 李恒鹏. 西苕溪典型小流域土地利用对氮素输出的影响[J]. 中国环境科学, 2005, 25(6): 678-681.
- [14] LIANG T, WANG S N, CAO H Y, et al. Estimation of ammonia nitrogen load from nonpoint sources in the Xitiao River catchment, China[J]. Journal of environmental sciences, 2008, 20(10): 1195-1201.
- [15] 焦少俊, 胡夏民, 潘根兴, 等. 施肥对太湖地区青紫泥水稻季农田氮磷流失的影响[J]. 生态学报, 2007, 26(4): 495-500.
- [16] 沈连峰, 苗雷, 韩敏, 等. 河南省淮河流域不同土地利用类型氮磷流失的特征分析[J]. 水土保持学报, 2012, 26(4): 77-80.
- [17] 张乃明, 余扬, 洪波, 等. 滇池流域农田土壤径流磷污染负荷影响因素[J]. 环境科学, 2003, 24(3): 155-157.
- [18] 唐将, 李勇, 邓富银, 等. 三峡库区土壤营养元素分布特征研究[J]. 土壤学报, 2005, 42(3): 473-478.
- [19] 于群英, 李孝良, 陈世勇, 等. 长期施肥对菜地土壤磷素积累的影响[J]. 华北农学报, 2012, 27(6): 196-201.
- [20] 王晓燕, 王一响, 王晓峰, 等. 密云水库小流域土地利用方式与氮磷流失规律[J]. 环境科学研究, 2003, 16(1): 30-33.